

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-165258

(43) 公開日 平成5年(1993)7月2日

| | | | | |
|---------------------------|-------|----------|--------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 弁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 9/097 | | | | |
| C 0 8 G 73/06 | N T M | 9285-4 J | | |
| | | | G 0 3 G 9/08 | 3 5 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-352241 | (71) 出願人 | 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)12月13日 | (72) 発明者 | 中西 秀男 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 池田 宏之 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 荷電制御剤および電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 加熱により悪臭を発生することなく、また帯電量の環境依存性が少ない電子写真用トナーを得ること。

【構成】 イミダゾリウム塩骨格を持つ高分子4級塩からなる荷電制御剤を含有する電子写真用トナーである。

(2)

特開平5-165258

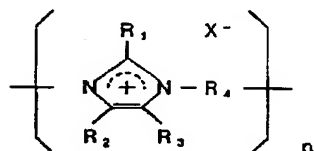
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される高分子4級塩からなることを特徴とする荷電制御剤。

一般式(1)：

【化1】



(式中、R₁ は水素またはC₁～C₁₇の炭化水素基を、R₂ およびR₃ は各々独立に、水素またはC₁～C₈の炭化水素基であるか、あるいはR₂とR₃は相互に連結されて芳香環を形成していてもよい。R₄は基中にエーテル結合を含んでいても良いC₁～C₁₂のアルキレン基を、X⁻はアニオンを、nは2～100の整数を表す。)

【請求項2】 少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有する電子写真用トナーにおいて、更に請求項1記載の荷電制御剤を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は荷電制御剤および電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは正帯電性の荷電制御剤およびこれを用いた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法による現像は、感光体上に形成された静電潜像に対し、キャリアやスリーブ等との摩擦によって帯電されたトナーを静電的に吸着させ、このトナーを紙上に転写し、さらに転写したトナーを熱ロールもしくはフラッシュ光等にて加熱定着することにより行われる。それゆえ、このトナーは鮮明な画像を得るために、適正な帯電量を有するように調整する必要がある。この帯電量を制御する目的で、従来から電子写真用トナーには正または負帯電性の荷電制御剤が添加されている。このうち、正帯電性の荷電制御剤で高分子系の物としては、ポリアミン樹脂(特公昭53-13284号公報記載の樹脂など)、4級アンモニウム塩基を有するアクリル系樹脂(特開昭62-210472号公報記載の樹脂など)、4級アンモニウム塩基含有ポリマーと親油性ポリマーのブロックポリマー(USP4,925,764記載の樹脂など)などが知られている。

【0003】 一方、近年オフィスの環境面の問題から、複写機等の電子写真装置から発生する悪臭物質を低減することが提案されている。電子写真装置から悪臭物質が発生するのは、主にトナーを定着する時の加熱によってトナー中の低揮発分が揮発する、トナー中の成分が熱分解し低揮発分が発生する等の原因によるものである。この悪臭物質を低減する目的で、トナーバインダー樹脂中

10

の残存スチレンモノマー、不純物アルデヒド(特開平3-101746号公報など)などを低減することが提案されている。しかしながらトナーバインダーと並ぶトナーの構成成分である荷電制御剤に目を向けると、従来知られている正帯電性の荷電制御剤で高分子系の物はいずれも耐熱性に乏しく、トナーとして複写機等に用いた時に分解し、不快なアミン臭を発生するという問題があった。この問題を解決するものとして、耐熱性の高い高分子4級塩(特開昭62-264066号公報記載)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記高分子4級塩を荷電制御剤として用いた場合は、トナーの帯電量の環境依存性が大きく雨天の日には鮮明な画像が得られないという問題がある。

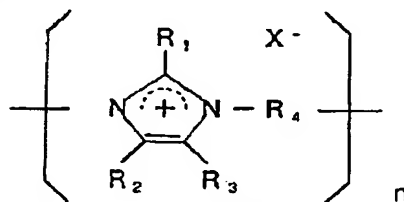
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、悪臭物質が発生しにくく、かつ、帯電量、複写画質の環境依存性に優れた荷電制御剤およびトナーを得ることを目的に鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、下記一般式(1)で示される高分子4級塩からなることを特徴とする荷電制御剤；並びに、少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有する電子写真用トナーにおいて、更に上記荷電制御剤を含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

一般式(1)：

【0006】

【化2】



30

40

【0007】 (式中、R₁ は水素またはC₁～C₁₇の炭化水素基を、R₂ およびR₃ は各々独立に、水素またはC₁～C₈の炭化水素基であるか、あるいはR₂とR₃は相互に連結されて芳香環を形成していてもよい。R₄は基中にエーテル結合を含んでいても良いC₁～C₁₂のアルキレン基を、X⁻はアニオンを、nは2～100の整数を表す。)

【0008】 一般式(1)において、R₁の水素またはC₁～C₁₇の炭化水素基としては、水素、C₁～C₁₇のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、n-ペンチル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基など)、アルケニル基(ウンデセニル基、トリデセニル基、ヘプタデセニル基など)、アルキルフェニル基(ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、

3

オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基など)、アリール基(フェニル基など)、アラルキル基(ベンジル基など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、水素および $C_{11} \sim C_{17}$ のアルキル基であり、さらに好ましいものは、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基である。

【0009】 R_2 および R_3 の水素または $C_1 \sim C_3$ の炭化水素基としては、水素、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など)、アリール基(フェニル基など)およびアラルキル基(ベンジル基など)などが挙げられる。 R_2 と R_3 が相互に連結された芳香環としてはベンゾ基などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、水素、メチル基、エチル基およびベンゾ基であり、さらに好ましいものは水素およびベンゾ基である。

【0010】 R_4 のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基およびドデカメチレン基などが挙げられる。また R_4 のうちエーテル結合を含む $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ であり、さらに好ましいものはトリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基および、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である。

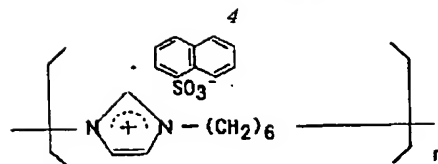
【0011】 X^- のアニオンとしてはハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなど)、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、スルホン酸イオン(ポトルエンスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、ヒドロキシナフトスルホン酸イオンなど)、カルボン酸イオン(蟻酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオンなど)、ホウ酸イオン(ホウ酸イオン、メタホウ酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオンなど)および金属オキソ酸イオン(モリブデン酸イオン、タングステン酸イオンなど)などが挙げられる。これらのうち好ましいものはカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、ホウ酸イオンおよびオキソ酸イオンである。

【0012】該高分子4級塩の数平均重合度 n は通常、 $2 \sim 100$ であり、好ましくは $3 \sim 50$ 、さらに好ましくは $4 \sim 30$ である。

【0013】本発明の荷電制御剤の具体例を例示すると、下記化3～化11で各々示される化合物などが挙げられる。

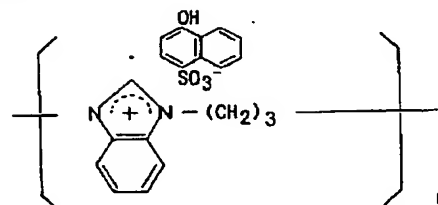
【0014】

【化3】



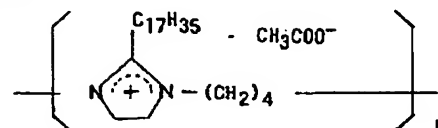
【0015】

【化4】



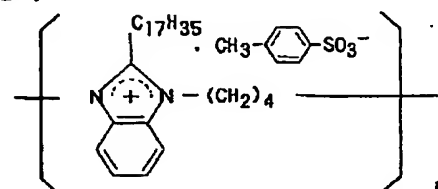
【0016】

【化5】



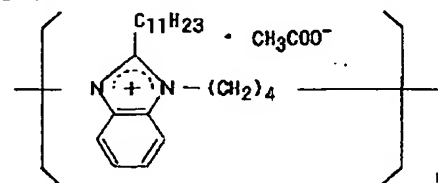
【0017】

【化6】



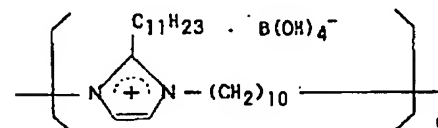
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】

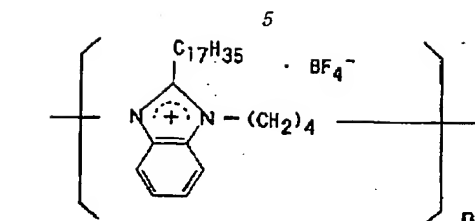


【0020】

【化9】

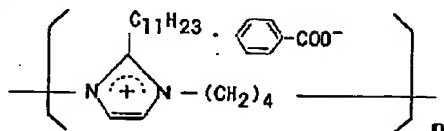
(4)

特開平5-165258



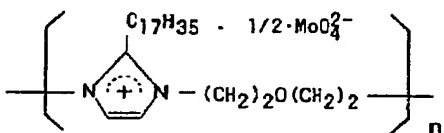
【0021】

【化10】



【0022】

【化11】



【0023】本発明の荷電制御剤の製造方法を例示すると、イミダゾール類 (A) とジハライド (B) を反応せしめる方法等がある。イミダゾール類 (A) としては、イミダゾール、アルキルイミダゾール (2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、4,5-ジメチルイミダゾールなど)、アリールイミダゾール (2-フェニルイミダゾールなど)、ベンゾイミダゾール、アルキルベンゾイミダゾール (2-メチルベンゾイミダゾール、2-エチルベンゾイミダゾール、2-プロピルベンゾイミダゾール、2-ウンデシルベンゾイミダゾール、2-ヘプタデシルベンゾイミダゾールなど)、アリールベンゾイミダゾール (2-フェニルベンゾイミダゾールなど) などが挙げられる。ジハライド (B) としてはアルキレンジハライド (エチレンジクロライド、エチレンジブロマイド、1,3-ジブロモプロパン、1,4-ジクロロブタン、1,4-ジブロモブタン、1,6-ジブロモヘキサン、1,8-ジブロモオクタン、1,10-ジブロモデカン、1,12-ジブロモドデカンなど)、アラルキレンジハライド (キシリレンジクロライドなど)、およびエーテル結合を基中に含むアルキレンジハライド (β, β' -ジクロロエチルエーテル、 β, β' -ジクロロエチルホルマルなど) などが挙げられる。イミダゾール類 (A) とジハライド (B) の反応比はモル基準で、通常 1 : 2 ~ 1.5 : 1 であり、好ましくは 1 : 1.3 ~ 1.3 : 1、さらに好ましくは 1 : 1.2 ~ 1.2 : 1 である。また、必要に応じて高分子 4 級塩の重合物末端を封鎖する目的でモノハライドまたは N 置換イミダゾールを併用することができる。モノハライド

10

20

30

40

としては塩化メチル、ヨウ化メチル、臭化エチル、臭化ブチル、塩化ブチル、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどが挙げられる。N 置換イミダゾールとしては 1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1-エチルベンゾイミダゾール、1-ベンジルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。 X^- のアニオンを前記に例示したハロゲン以外のアニオンにする目的でハロゲン以外のアニオンのアルカリ金属およびアンモニウム塩を併用することもできる。

【0024】反応溶剤としては (A) および (B) に対し不活性なものであればよい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、水、およびこれらの混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましくはアルコール系溶剤および非プロトン性溶剤である。反応により発生するハロゲン化水素を中和する目的でアルカリを併用するのが好ましい。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび炭酸ナトリウムなどが挙げられる。反応方法はイミダゾール類 (A) およびアルカリの溶液中にジハライド (B) を滴下するのが好ましいが、同時に仕込むこともできる。反応終了後、副成した無機塩をろ過または遠心分離によりのぞいた後溶媒を溜去し、本発明の荷電制御剤が得られる。反応溶剤にメタノール、エタノール、ジメチルホルムアミドのような水溶性の溶媒を用いた場合は、反応混合物を水中に注ぐことにより無機塩および溶媒を同時に除去し、粉末状の本発明の高分子 4 級塩を得ることもできる。反応温度は通常 30 ~ 200℃ であり、好ましくは 60 ~ 180℃ である。30℃ 未満では反応速度が遅く、200℃ を越えると副反応がおこりやすいので好ましくない。反応時間は反応温度によっても異なるが、通常 2 ~ 20 時間程度である。

【0025】本発明の電子写真用トナーに使用し得るバインダー樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、これらの混合樹脂などが挙げられるが、トナー用に用いることができるバインダー樹脂なら何でもよく、特に限定されるものではない。

【0026】スチレン系樹脂としてはスチレンの単独重合体、およびスチレンと他の共重合可能な単量体の共重合体が挙げられる。スチレンと共重合可能な単量体としてはスチレン以外の芳香族ビニル炭化水素、(メタ) アクリル系単量体およびその他の単量体が挙げられる。芳香族ビニル炭化水素としてはスチレンの置換体たとえばアルキル置換スチレン (α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クミルスチレンなど)、ハロゲン置換

7

スチレン（クロルスチレン、クロルメチルスチレンなど）、アセトキシスチレン、ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。（メタ）アクリル系単体としては（メタ）アクリレート〔C1～C18のアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなど〕、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなど）など〕およびニトリル基含有モノマー〔（メタ）アクリロニトリルなど〕が挙げられる。またその他の単体としてはビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）、脂肪族ビニル炭化水素（ブタジエン、イソプレンなど）、ハロゲン化オレフィン（塩化ビニル、臭化ビニルなど）、不飽和モノまたはポリカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕、それらの無水物（無水マレイン酸など）、それらの部分エステル（マレイン酸モノメチルエステルなど）などが挙げられる。スチレン系樹脂のうち好ましいものは、スチレンの重合体、スチレンと（メタ）アクリル系単体の共重合体、スチレンと脂肪族ビニル炭化水素の共重合体およびこれらと少量の他の共重合可能な単体の共重合体である。

【0027】ポリオレフィン系樹脂としては、例えば下記(イ)～(ニ)およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

(イ)：ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン（炭素数3～8）共重合体（例えばエチレン50wt%以上、とくに70wt%以上のもの）

(ロ)：(イ)のマレイン酸誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルエステルなど）付加物

(ハ)：(イ)の酸化物

(ニ)：エチレン性不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸など〕および/またはそのエステル〔アルキル（C1～C18）エステルなど〕とエチレン性不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン、ブテン-1など）との共重合体これらのうち好ましいものはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらのマレイン酸誘導体である。

【0028】ポリエステル系樹脂としてはジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体（低級アルキルエステル、酸ハライド、酸無水物）などのジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合物などが挙げられる。ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸およびそれらのエステル（テレフタル酸ジメチルなど）、酸ハライド（テレフタル酸ジクロライドなど）などの芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、セバシン酸、

8

ドデカン2塩基酸などの炭素数2～30の脂肪族ジカルボン酸およびそれらのエステル（アジピン酸ジメチルなど）、酸ハライド（アジピン酸ジクロライドなど）などの脂肪族ジカルボン酸類などが挙げられる。これらのうち好ましくは、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジカルボン酸類の併用である。ジオール成分としてはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオールおよびそのアルコラート（そのナトリウムアルコラートなど）などの脂肪族ジオール類、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ヒドロキノン、それらのエステル（ジアセチルビスフェノールAなど）およびそれらのアルコラート（ビスフェノールAジナトリウムアルコラートなど）などの芳香族ジオール類、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールFのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物などの芳香族ジオールアルキレンオキシド付加物類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、芳香族ジオールアルキレンオキシド付加物類、脂肪族ジオール類、およびそれらの併用であり、さらに好ましいものは、芳香族ジオールアルキレンオキシド付加物類である。

【0029】エポキシ系樹脂としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンの付加縮合物およびその変性物などが挙げられる。

【0030】ポリウレタン系樹脂としてはジイソシアネート成分とジオール成分の重付加物などが挙げられる。ジイソシアネート成分としてはTDI、MDIなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添MDIなどの脂環式ジイソシアネートおよびエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうち好ましくは芳香族ジイソシアネートである。ジオール成分としてはポリエステルに用いた物と同様な物が挙げられる。これらのうち好ましくは芳香族ジオールアルキレンオキシド付加物、脂肪族ジオール、およびそれらの併用、さらに好ましくは芳香族ジオールアルキレンオキシド付加物である。

【0031】着色剤としては、通常トナー用に使われている顔料および染料を使うことができる。例えば、黒色着色剤としては、カーボンブラック、鉄黒等が、赤色着色剤としては、リゾールレッド、ウオッチングレッド、カーミン6B、レークレッドC、クロモフタールレッド等が、黄色着色剤としてはベンジジンイエロー、ハンザイエロー、クロモフタールイエロー等が、青色着色剤としてはCu-フタロシアニン等が、緑色着色剤とし

てはクロロ化Cu-フタロシアニン等が挙げられるが、高い着色力があればよく、これらに限定されるものではない。

【0032】本発明の電子写真用トナーは必要により、磁性粉（鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物）を含有することもできる。

【0033】本発明の電子写真用トナー中の各構成成分の割合はトナーの重量に基づいて通常、本発明の荷電制御剤が0.1~10%、バインダー樹脂が30~99%、着色剤が0.5~10%、磁性粉が0~50%用いたものからなる。さらに必要により種々の添加剤【滑剤（ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど）および必要に応じて他の荷電制御剤（ニグロシン、四級アンモニウム塩など）】を含むことができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~5%である。

【0034】電子写真用トナーは公知の技術に基づき、上記の成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後粗粉砕され、最終的にジェット粉砕機などを用いて微粒化される。さらに分級されて粒径が通常5~20ミクロンの微粒として得られる。前記電子写真用トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。またトナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末等を用いることもできる。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中、部はいずれも重量部を表す。

【0036】【合成例1】イミダゾール190部、無水炭酸ソーダ148部および1,6-ジプロモヘキサン681部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で8時間反応した。冷却後、1-ナフタレンスルホン酸ソーダ642部、および水1000部を加え1時間攪拌した。水を溜去後、副成した無機塩をろ別し、さらにDMFを溜去して、本発明の荷電制御剤（1）を得た。

【0037】【合成例2】ベンズイミダゾール298部、無水炭酸ソーダ134部および1,3-ジプロモプロパン458部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド64部を加え、還流下で4時間反応した。冷却後、4-ヒドロキシナフタレンスルホン酸ソーダ622部、および水1000部を加え1時間攪拌した。水を溜去後、副成した無機塩をろ別し、さらにDMFを溜去して、本発明の荷電制御剤（2）を得た。

【0038】【合成例3】ヘプタデシルイミダゾール694部、無水炭酸ソーダ120部および1,4-ジプロモブタン407部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド

ド96部を加え、還流下で4時間反応した。酢酸ソーダ186部を水2000部に溶解した水溶液中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（3）を得た。

【0039】【合成例4】ヘプタデシルベンズイミダゾール599部、無水炭酸ソーダ89部および1,4-ジプロモブタン327部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド43部を加え、還流下で4時間反応した。パラトルエンスルホン酸ソーダ326部を水2000部に溶解した水溶液中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（4）を得た。

【0040】【合成例5】ウンデシルベンズイミダゾール682部、無水炭酸ソーダ133部および1,4-ジプロモブタン487部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド63部を加え、還流下で4時間反応した。酢酸ソーダ206部を水2000部に溶解した水溶液中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（5）を得た。

【0041】【合成例6】ウンデシルイミダゾール497部、無水炭酸ソーダ118部および1,10-ジプロモデカン559部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド94部を加え、還流下で4時間反応した。メタホウ酸ソーダ228部を水2000部に溶解した水溶液中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（6）を得た。

【0042】【合成例7】ヘプタデシルベンズイミダゾール697部、無水炭酸ソーダ104部および1,4-ジプロモブタン380部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド50部を加え、還流下で4時間反応した。ホウフッ化ナトリウム215部を水2000部に溶解した水溶液中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（7）を得た。

【0043】【合成例8】ウンデシルイミダゾール530部、無水炭酸ソーダ126部および1,4-ジプロモブタン429部をDMF1000部の中、80℃で1時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジルクロライド101部を加え、還流下で4時間反応した。安息香酸ソーダ343部、水2000部の混合物中に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤（8）を得た。

【0044】【合成例9】ヘプタデシルイミダゾール6

54部、無水炭酸ソーダ113部および2-クロロエチル
エーテル275部をDMF1000部の中、80℃で1
時間、還流下で4時間反応した。次いでベンジクロラ
イド54部を加え、還流下で4時間反応した。モリブデ
ン酸ソーダ258部を水2000部に溶解した水溶液中
に、前記反応混合物を加え、1時間激しく攪拌した。析
出したポリマーをろ別後、乾燥し、本発明の荷電制御剤
(9)を得た。

【0045】【比較合成例1】ウンデシルイミダゾール
97.9部、水600部の混合物に50℃で、エピクロ
10 -ヒドリン408部を2時間で滴下した。次いで、10
-0℃で16時間反応し、冷却後、4-ヒドロキシナフタレ
ンスルホン酸ソーダ1085部を加え1時間攪拌した。
析出したポリマーをろ別し、比較荷電制御剤(1)を得
た。

【0046】【比較合成例2】スチレン570部、ジメ
チルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4
級塩30部の混合モノマーをメタノール/トルエン(3
/1)混合溶剤400部中で、アゾビスジメチルバレロ
ニトリル10部を開始剤として、65℃で10時間重合 20

した。減圧乾燥により溶剤を溜去後、ジェットミルにて
粉碎し、比較荷電制御剤(2)を得た。

【0047】【実施例1~9および比較例1~2】

【トナーの作成】下記表1の組成比に従って、荷電制御
剤、バインダー樹脂、着色剤および離型剤をヘンシェル
ミキサで予備混合後、2軸押出機で混練、粗粉碎後、ジ
ェットミルで微粉碎し、次いで風力分級し、体積平均粒
径約11μmの本発明のトナー(1)~(9)および比
較トナー(1)、(2)を得た。本発明のトナー(1)
~(9)および比較トナー(1)、(2)4部とシリコ
ン樹脂をコートした粒径100~150μmのフェライ
トキャリア96部を混合し2成分現像剤とした。

【複写テスト】市販のOPC感光体を付した電子写真複
写機を用いて上記現像剤の複写テストをおこなった。同
時に現像剤を複写機内から一部抜き取り、帯電量をブロー
オフ法で測定した。また、複写機の排気口から発生する
臭気についても測定した。その結果を下記表2に示す。

【0048】

【表1】

| No | 荷電制御剤 | バインダー樹脂 | 着色剤 | 離型剤 |
|------|--------------|------------------------|--------------------|---------------------|
| 実施例1 | 制御剤(1) 3部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 4部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 実施例2 | 制御剤(2) 3部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 4部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 実施例3 | 制御剤(3) 2部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 5部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 実施例4 | 制御剤(4) 2部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 実施例5 | 制御剤(5) 2部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A660P*4 2部 |
| 実施例6 | 制御剤(6) 2部 | A17- IB9000*5 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A660P*4 2部 |
| 実施例7 | 制御剤(7) 3部 | A17- IB9000*5 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A660P*4 2部 |
| 実施例8 | 制御剤(8) 4部 | A17- EX-1*6 100部 | リ-カ' A330R*2 4部 | ----- |
| 実施例9 | 制御剤(9) 3部 | ヒ' スジ-1009*7 100部 | #4920*8 3部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 比較例1 | 比較(1) 3部 | A17- GRX2500*1 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A550P*3 2部 |
| 比較例2 | 比較(2) 10部 | A17- IB9000*5 100部 | リ-カ' A330R*2 6部 | ヒ' スジ-A660P*4 2部 |

- | | | |
|----|-------------|---------|
| *1 | スチレン/アクリル樹脂 | 三洋化成工業製 |
| *2 | カーボンブラック | キャボット社製 |
| *3 | 低分子量PP-WAX | 三洋化成工業製 |
| *4 | 低分子量PP-WAX | 三洋化成工業製 |
| *5 | スチレン/アクリル樹脂 | 三洋化成工業製 |
| *6 | ポリエステル樹脂 | 三洋化成工業製 |
| *7 | エポキシ樹脂 | シェル社製 |
| *8 | Cu-フタロシアニン | 大日精化製 |

[0049]

[表2]

| No | 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) | | 複写画質 | | 複写時の 臭気 |
|--|-------------------------|--------|--------|--------|------------|
| | 中温中湿*1 | 高温高湿*2 | 中温中湿*1 | 高温高湿*2 | |
| 実施例1 | +6.5 | +6.2 | ○ | ○ | 臭気なし |
| 実施例2 | +7.3 | +7.1 | ○ | ○ | 臭気なし |
| 実施例3 | +12.4 | +11.8 | ◎ | ◎ | 臭気なし |
| 実施例4 | +10.3 | +9.9 | ◎ | ◎ | 臭気なし |
| 実施例5 | +11.8 | +11.4 | ◎ | ○ | 臭気なし |
| 実施例6 | +13.1 | +12.8 | ◎ | ◎ | 臭気なし |
| 実施例7 | +9.5 | +9.6 | ◎ | ◎ | 臭気なし |
| 実施例8 | +7.4 | +6.8 | ○ | △ | 臭気なし |
| 実施例9 | +10.2 | +9.7 | ◎ | ○ | 臭気なし |
| 比較例1 | +9.5 | +6.8 | ○ | × かぶり | 臭気なし |
| 比較例2 | +8.5 | +8.1 | ◎ | ○ | アミン臭発生 |
| 複写画質 : ◎ 非常に良い ○ 良い △ やや悪い × 悪い | | | | | |
| 測定温湿度 : *1: 20℃、50%RH *2: 30℃、80%RH | | | | | |

【0050】

【発明の効果】本発明の荷電制御剤および電子写真用トナーは以下の特徴を有する。

①耐熱性に優れ、複写機等に用いた場合に不快なアミン臭を発生しない。

②帯電量の環境安定性に優れ、帯電量および複写画質が天候の影響を受けにくい。

③荷電制御剤の着色が少なく、赤色、青色、黄色等の黒色以外のカラー用トナーに使用した場合、あざやかな発色のトナーができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)